

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-318703

(43)Date of publication of application : 08.12.1995

(51)Int.Cl. G02B 1/11

(21)Application number : 06-109694 (71)Applicant : OPUTORON:KK
CANON INC

(22)Date of filing : 24.05.1994 (72)Inventor : AOKI TOMONORI
IDA NOBUYUKI

(54) OPTICAL THIN FILM MATERIAL AND ANTIREFLECTION FILM USING THAT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an optical thin film material with which an optical thin film excellent in antireflection characteristics and durability can be formed and to obtain an antireflection film using this material by using a metal oxide containing tantalum and titanium as metal elements.

CONSTITUTION: This optical thin film material is metal oxide containing tantalum and titanium as metal elements. This antireflection film is a thin film of metal oxide containing tantalum and titanium formed on a plastic optical element. The thin film of metal oxide containing tantalum and titanium is preferably produced by mixing a ditantalum pentoxide powder and a titanium oxide powder, sintering or fusing the mixture, and vapor depositing the material by an electron gun heating method. Ditantalum pentoxide and titanium oxide used in this method are not limited but any state of these can be used. Especially, for sintering, a powdery state having a proper particle size is preferable for easy sintering. Further, it is preferable to mix the two powders before sintering.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.10.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 27.08.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The optical thin film material characterized by being the metallic oxide which contains a tantalum and titanium as a metallic element.

[Claim 2] The optical thin film material of the claim 1 to which a metallic oxide is characterized by being the sintering object of 5 oxidization 2 tantalum and oxidization titanium.

[Claim 3] The optical thin film material of the claim 1 characterized by a metallic oxide being the melting object of 5 oxidization 2 tantalum and oxidization titanium.

[Claim 4] The optical thin film material of the claims 2 or 3 whose oxidization titanium is the 100 · 0.5 weight section to the 5 oxidization 2 tantalum 100 weight section.

[Claim 5] The antireflection film characterized by being the thin film of the metallic oxide in which the aforementioned antireflection film contains a tantalum and titanium in the antireflection film formed on the optical element made from plastics.

[Claim 6] The antireflection film of the claim 5 characterized by preparing the hard-coat layer of an organosilicon compound on the optical element made from plastics, and forming the antireflection film on it.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the antireflection film formed on an optical thin film material and the optical element made from plastics, and the antireflection film whose acid-resisting property and endurance of the improved especially.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since the optical element made from plastics is excellent in the lightweight nature and shock resistance and can do processing easily, it is used for a glasses lens, a camera lens, a CRT filter, etc. In such an optical element, the reflection from the front face of these optical elements causes the unnecessary reflection which light-transmission nature is reduced and is called a flare, ghost, etc., and reduces the optical property. Therefore, in order to prevent reflection on the front face, attaching a multilayer antireflection film by the vacuum deposition method or the sputtering method is performed widely.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Although it is determined that the kind of the film will fill the thickness and the refractive index which were calculated by the theory of an optical thin film in these multilayer antireflection

film, since a limitation is in the refractive index of the matter which actually exists about a refractive index, an antireflection film with sufficient acid-resisting effect is not necessarily made. Especially a multilayer antireflection film for plastic plates of a high refractive index that has the refractive index [good] used especially now for 1.60 is expected 2.10 or more for a refractive index 2.00 or more as a high refractive-index thin film material, and a zirconium oxide, oxidization titanium, 5 oxidization 2 tantalum, a cerium oxide, etc. are found, and are used. However, as for a zirconium oxide, for a 1.95-2.00, and low reason, sufficient acid-resisting effect is not acquired for a refractive index, softly [the film], although the refractive indexes of oxidization titanium or a cerium oxide are 2.05-2.15, although, as for a low and 5 oxidization 2 tantalum, 2.00-2.05 are obtained for a thermal shock resistance with a refractive index, absorption occurs in a thin film, permeability becomes low again, and a good property is not acquired.

[0004] In order to solve these problems, in JP,2-291502,A, use of 5 oxidization 2 tantalum, a zirconium oxide, and the mixture sintered compact of a yttrium oxide is indicated. However, this sintered compact has intense scattering of material, when an electron gun is used at the time of vacuum deposition. A part of the material which dispersed serves as a

big particle, and it adheres on an optical element. Since the intensity of a thin film was increased between a substrate and a multilayer antireflection film when it cannot necessarily say that it is enough and uses which material, since there are a poor cause and a poor bird clapper, although the hard-coat layer of an organosilicon compound was prepared in many cases, about the thermal shock resistance, it was not enough.

[0005] Since the multilayer by which vacuum evaporation was carried out as mentioned above on plastics did not have the sufficiently high refractive index of high refraction material, it had the troubles that an acid-resisting property is not enough and that a thermal shock resistance was weak. Therefore, the trouble considered as solution of this invention does not have an optical property and an enough thermal shock resistance on a plastic plate.

[0006]

[Means for Solving the Problem] It was made in order that this invention might solve the above-mentioned trouble, and the antireflection film by this invention is characterized by being the thin film of the metallic oxide in which the aforementioned antireflection film contains a tantalum and titanium in the antireflection film formed on a plastic plate. Moreover, this invention is an optical thin film material characterized by being the metallic oxide which

contains a tantalum and titanium as a metallic element.

[0007] The object to which 5 oxidization 2 tantalum powder and oxidization titanium powder were mixed, and the vacuum evaporation of the thing which sintered or combined [melting] was carried out by the electron gun heating method is suitable for the thin film of the metallic oxide which contains a tantalum and titanium in this invention. Although there is nothing and any object is usable, 5 oxidization 2 tantalum and oxidization titanium which are used here have an object desirable [especially a limit] with a moderate powdered particle size so that it may be easy to sinter especially in sintering. As for 5 oxidization 2 tantalum, as these mean particle diameters, it is desirable that it is about 0.2-0.3 micrometers as oxidization titanium in about 0.5-1 micrometer. Furthermore, before sintering, it is desirable to mix both beforehand and methods, such as using a ball mill as the mixed method, are. Sintering makes fine particles the shape of a pellet by the method of a press etc. beforehand, and burns and hardens them with an electric furnace etc. A certain thing of heating temperature is desirable 1000 degrees C or more. Moreover, fusing is desirable after mixing with a ball mill etc. beforehand so that both may be mixed enough similarly when fusing. The RF dissolution, electron beam melting, etc. are used as a method

of fusing. As for the mixture which comes to mix each powder, or the composition ratio of a compound, in a weight ratio, it is desirable that it is oxidization titanium 5% to 5 oxidization 2 tantalum 95%. Thus, the obtained vacuum evaporation film does not have absorption like a 5 oxidization 2 tantalum film, and compared with an oxidization titanium film, a thermal shock resistance is good and has far the endurance which was very excellent in especially the warm water examination. The high numeric value of 2.15 is shown and it is [in / a refractive index] still more effective also from a film design. in addition, oxidization titanium 100 - the 0.5 weight sections are suitable to the 5 oxidization 2 tantalum 100 weight section -- the mixing ratio of the oxidization titanium which is a mixing ratio is desirable at a point with little scattering of material, and 0.5 or more weights have little absorption of a thin film, and below its 100 weight sections are desirable at the point that sufficient permeability is acquired As oxidization titanium, TiO_2 , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 , etc. are used.

[0008] Although three layer membranes of the two-layer film of $\lambda/2$ - $\lambda/4$, $\lambda/4$ - $\lambda/2$ / $\lambda/4$ etc. can very consider an antireflection film as composition of an antireflection film, for raising the property of acid resisting further, even the multilayer of four or more layers is

possible.

[0009] In the multilayer antireflection film which comes to carry out the laminating of a low refractive-index film and the high refractive-index film by turns, it is suitable that it is the thin film of the metallic oxide in which a high refractive-index film contains a tantalum and titanium. In addition, it is desirable to use a silicon-dioxide film from the field of a physical characteristic especially as a low refractive-index film.

[0010] As plastics used as the base material of the antireflection film used for this invention, a methyl methacrylate homopolymer, The copolymer which uses methyl methacrylate and one or more sorts of other monomers as a monomer component, A diethylene-glycol bisallyl carbonate homopolymer, the copolymer which uses diethylene-glycol bisallyl carbonate and one or more sorts of other monomers as a monomer component, Optical substrates made from plastics, such as a sulfur content copolymer, a halogen content copolymer, a polycarbonate, polystyrene, a polyvinyl chloride, a unsaturated polyester, a polyethylene terephthalate, and polyurethane, etc. are raised. Moreover, the object which prepared the hard-coat layer containing the organosilicon compound on these plastic plates can also be included.

[0011] Furthermore, as the formation method of an antireflection film, the ion

plating method, the sputtering method, etc. can be included other than a vacuum deposition method.

[0012]

[Example] a following this invention -- an example -- a basis -- **** -- although explained concretely, this invention is not the object limited to this

[0013] (Example 1) After mixing and carrying out press forming of the powder (0.7 micrometers of mean particle diameters) of 5 oxidization 2 tantalum, and the powder (0.25 micrometers of mean particle diameters) of oxidization titanium (TiO₂) using a ball mill by the weight ratio of 95:5, sintering was performed at 1000 degrees C in the atmosphere for 4 hours, and it considered as the pellet for vacuum evaporatio. This is set to Haas for vacuum evaporatio of an electron gun (JEOL JEBG102) stationed in a vacuum tub (BMC850 made from a synchrone), and it is 1x10⁻⁵Torr about the inside of equipment. After exhausting until it becomes, with the electron beam, it dissolves, these were evaporated, and optical thickness nd=125nm was made to deposit on the plate of the plastics which consists of a polymer of the diethylene-glycol bisallyl carbonate beforehand set in the vacuum tub. The plate of those plastics was taken out after the vacuum evaporatio end, and absorption and the refractive index were calculated from the permeability and

reflection factor of the thin film for which it asked from the spectrophotometer (Hitachi U-3400 type). The formula 1 was used for calculation of absorption and the formula 2 was used for calculation of a refractive index.

Formula 1 (absorption) = 100 - (permeability) (+ (reflection factor))
[0014]

[External Character 1]

$$\text{式2} \quad \frac{(\text{基板屈折率}) + (1 + (\text{反射率})^{1/2})}{(1 - (\text{反射率})^{1/2})} \quad)^{1/2}$$

This evaluation showed that 2.0 or more high refractive indexes were obtained without absorption as the thin film material of this invention is shown in the 1st table.

[0015] (Example 2) To the spectacle lens made from plastics which consists of a polymer of diethylene-glycol bisallyl carbonate 2-ethoxyethanol 300g, 2-methoxy ETARORU distribution colloidal silica 470g, alpha-glycidoxypolytrimethoxysilane 185g, flow control agent 0.03g, and 50g of 0.05-N hydrochloric-acid solution are added. What carried out the DIP coat of the solution agitated at the room temperature for 2 hours, and was used as the hard-coat layer is used as a vacuum evaporation-coated substrate. the pellet for vacuum evaporation created in the example 1 -- ** -- the electron gun after exhausting until it sets, respectively what carried out grain-size manufacture

of the melting silicon dioxide (product made from OPUTORON) at 1-3mm to Haas for electron gun vacuum evaporation station in a vacuum tub and the inside of equipment is set to 1×10^{-5} Torr. It dissolves, these were evaporated and the multilayer antireflection film of film composition as shown in the 2nd table was created. Thus, in order to evaluate the endurance about the created multilayer antireflection film, the following points compared the appearance of a lens, the adhesion of a thin film, and the thermal shock resistance.

[0016] Hold up a lens to the lighting which uses an appearance slide projector as the light source, visually be divided, and there needs to be no dispersion of that there are not a crack and a wrinkling and light.

[0017] the cross cut of the adhesion lens side was carried out so that it might become 100 measure at intervals of 1mm, and the cellophane tape (the Sekisui make, tradename Scotch tape No.252) was strongly stuck on it -- back -- at the angle of 45 degrees, it lengthened quickly, and removed, and the existence of ablation of a multilayer antireflection film, a hard-coat layer, and a substrate side was investigated

[0018] Thermal shock resistance (warm water examination)

The lens which attached the multilayer antireflection film was dipped in warm

water and the cold water kept at 20 degrees C by a unit of 10 second by turns, and this was repeated 5 times. It raised 5 degrees C of temperature of warm water at a time from 60 degrees C at first, and it examined until abnormalities, such as a crack and a wrinkling, occurred in appearance.

[0019] Also in which item, it is good as the result of these evaluations is shown in the 3rd table, and it turns out that endurance, especially the thermal shock resistance are very excellent in the material of this invention.

[0020] (Example 3) Powder (0.7 micrometers of mean particle diameters) of 5 oxidization 2 tantalum, and powder of oxidization titanium (TiO_2) (0.5 micrometers of mean particle diameters). After mixing and carrying out press forming using a ball mill by the weight ratio of 95:5, the multilayer antireflection film was formed by the same method as an example 2 on the plastic plate same with the film composition of the 1st table as an example 2, and the same method as an example 2 estimated the object which was made to carry out a melting reaction using an electron beam, was made to generate the compound of 5 oxidization 2 tantalum and oxidization titanium, and ground it to one to 3 mm. The obtained result was good as shown in the 3rd table.

[0021] (Example 4) When the substrate of an example 2 was changed to the thio urethane resin and formation of a

multilayer antireflection film and evaluation were performed by the same method as an example 2, it was good as shown in the 3rd table.

[0022] (Example 1 of comparison) the particle to which bumping was intense and leaped up when the 5 oxidization 2 tantalum powder of an example 1 and the powder of oxidization titanium were made to press [50:50 came out comparatively by the weight ratio, mixed them, and] and sinter and were dissolved with the same equipment as an example 1 -- a substrate -- keeping -- an exterior -- it was not desirable

[0023] (Example 2 of comparison) when only the 5 oxidization 2 tantalum powder of an example 1 is made to press and sinter and is dissolved and evaporated with the same equipment as an example 1, absorption occurs in a thin film and brown coloring sees it -- having -- an exterior -- it was not desirable

[0024] (Example 3 of comparison) Press forming and after calcinating, the multilayer antireflection film was formed by the same method as an example 2 on the plastic plate same with the film composition of the 2nd table as an example 2, and the same method as an example 2 estimated only the powder of the oxidization titanium of an example 2. The obtained result was a thing inferior to a thermal shock resistance as shown in the 3rd table.

[0025]

[Table 1]

第 1 表			
	外 観	吸収量 (%)	屈折率
実施例 1	透明・付着物なし	0.4	2.10
比較例 1	透明・付着物多い	0.6	2.10
比較例 2	茶色・付着物なし	3.0	--

metallic oxide which contains a tantalum and titanium in the aforementioned quantity refractive-index film as mentioned above.

[0026]

[Table 2]

第 2 表		
	構 成 材 料	膜厚 (nm)
媒 質	(空気)	
第 5 層	低屈折率	125
第 4 層	高屈折率	180
第 3 層	低屈折率	30
第 2 層	高屈折率	48
第 1 層	低屈折率	42
基 板	プラスチック	

[0027]

[Table 3]

第 3 表									
	外観	密着性	耐熱衝撃性 (湿水試験) °C						
			80	85	70	75	80	85	90
実施例 2	良好	良好	○	○	○	○	○	○	○
実施例 3	良好	良好	○	○	○	○	○	○	○
実施例 4	良好	良好	○	○	○	○	○	○	x
実施例 5	良好	良好	○	○	○	x	-	-	-

[0028]

[Effect of the Invention] In the multilayer antireflection film which comes to carry out the laminating of a low refractive-index film and the high refractive-index film by turns on a plastic lens, it became possible to raise the property and endurance of this invention remarkably by using the thin film of the

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-318703

(43) 公開日 平成7年(1995)12月8日

(51) IntCl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 2 B 1/11

G 0 2 B 1/ 10

A

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-109694

(22) 出願日 平成6年(1994)5月24日

(71) 出願人 591111112

株式会社オプトロン

茨城県取手市白山7丁目5番16号

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 青木 智則

茨城県取手市白山7丁目5番16号株式会社

オプトロン内

(72) 発明者 井田 信之

茨城県取手市白山7丁目5番16号株式会社

オプトロン内

(74) 代理人 弁理士 丸島 儀一

(54) 【発明の名称】 光学薄膜材料およびそれを用いた反射防止膜

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、反射防止特性および耐久性に優れた光学薄膜を形成できる光学薄膜材料およびそれを用いた反射防止膜を提供することを目的とする。

【構成】 本発明による光学薄膜材料は、金属元素としてタンタルおよびチタニウムを含む金属酸化物である。また本発明による反射防止膜は、プラスチック製の光学素子上に形成された、タンタルおよびチタニウムを含む金属酸化物の薄膜である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属元素としてタンタルおよびチタニウムを含む金属酸化物であることを特徴とする光学薄膜材料。

【請求項2】 金属酸化物が、五酸化ニタンタルおよび酸化チタニウムの焼結体であることを特徴とする請求項1の光学薄膜材料。

【請求項3】 金属酸化物が五酸化ニタンタルおよび酸化チタニウムの熔融体であることを特徴とする請求項1の光学薄膜材料。

【請求項4】 五酸化ニタンタル100重量部に対して酸化チタニウムが100～0.5重量部である請求項2または3の光学薄膜材料。

【請求項5】 プラスチック製の光学素子上に形成される反射防止膜において、前記反射防止膜がタンタルとチタニウムを含む金属酸化物の薄膜であることを特徴とする反射防止膜。

【請求項6】 プラスチック製の光学素子上に有機珪素化合物のハードコート層を設けその上に反射防止膜が形成されていることを特徴とする請求項5の反射防止膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は光学薄膜材料およびプラスチック製の光学素子上に形成される反射防止膜、特に、その反射防止特性および耐久性が向上された反射防止膜に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 プラスチック製の光学素子はその軽量性、耐衝撃性にすぐれ、また加工が容易にできることからメガネレンズ、カメラレンズ、CRTフィルター等に用いられる。このような光学素子において、それら光学素子の表面からの反射は光透過性を低下させ、またフレアーやゴースト等と呼ばれる不都合な反射を引き起こしてその光学特性を低下させる。そのためその表面に反射を防止するため多層反射防止膜を真空蒸着法やスパッタリング法で付けることが広く行われている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 これら多層反射防止膜においてその膜の種類は光学薄膜の理論によって計算された膜厚および屈折率を満たすように決定されるが、屈折率については実際に存在する物質の屈折率に限りがあるために必ずしも十分な反射防止効果がある反射防止膜ができるとはかぎらない。特に現在用いられている屈折率が1.60をこえるような高屈折率のプラスチック基板用多層反射防止膜には高屈折率薄膜材料として屈折率が2.00以上、特に2.10以上が望まれ、酸化ジルコニウム、酸化チタニウム、五酸化ニタンタル、酸化セリウム等が好んで用いられる。しかし、酸化ジルコニウムは屈折率が1.95～2.00と低いため十分な反射

防止効果が得られず酸化チタニウムや酸化セリウムは屈折率が2.05～2.15であるがその膜は軟らかくまた耐熱衝撃性が低い、五酸化ニタンタルは屈折率で2.00～2.05が得られるが薄膜に吸収が発生し透過率が低くなってしまい、良好な特性が得られない。

【0004】 これらの問題を解決するために特開平2-291502では五酸化ニタンタル、酸化ジルコニウム、酸化イットリウムの混合物焼結体の使用が開示されている。しかしこの焼結体は真空蒸着時に電子銃を使用すると材料の飛散が激しく、その飛散した材料の一部が大きな粒子となって光学素子上に付着し、不良の原因となることがあるため必ずしも十分とはいえず、またいずれの材料を使用する場合も基板と多層反射防止膜の間に薄膜の強度を増すために有機珪素化合物のハードコート層を設けることが多いが耐熱衝撃性に関しては十分ではなかった。

【0005】 上記のようにプラスチック上に蒸着された多層膜は高屈折材料の屈折率が十分高くないため反射防止特性が十分でなく、また耐熱衝撃性が弱いという問題点があった。従って本発明の解決とする問題点はプラスチック基板上に光学特性および耐熱衝撃性が十分でない。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は上記の問題点を解決するためになされたもので、本発明による反射防止膜は、プラスチック基板上に形成される反射防止膜において、前記反射防止膜がタンタルおよびチタニウムを含む金属酸化物の薄膜であることを特徴とするものである。また、本発明は、金属元素としてタンタルおよびチタニウムを含む金属酸化物であることを特徴とする光学薄膜材料である。

【0007】 本発明においてタンタルおよびチタニウムを含む金属酸化物の薄膜は五酸化ニタンタル粉末および酸化チタニウム粉末を混合し焼結あるいは熔融融合したものを電子銃加熱法にて蒸着させた物が好適である。ここで用いられる五酸化ニタンタルおよび酸化チタニウムは特に制限はなくいずれの物でも使用可能であるが特に焼結においては焼結しやすいように適度の粒径の粉末状の物が好ましい。これらの平均粒径としては五酸化ニタンタルは0.5～1μm程度で、酸化チタニウムとしては0.2～0.3μm程度であることが望ましい。さらに焼結前に両者を予め混合することが望ましく、その混合方法としてはボールミルを用いるなどの方法がある。焼結は粉体をあらかじめプレス等の方法でペレット状にしてそれらを電気炉等で焼き固める。加熱温度は1000℃以上あることが望ましい。また熔融する場合も同様に両者が十分混ざるようあらかじめボールミル等で混合した後、熔融することが望ましい。熔融する方法としては高周波溶解、電子ビーム溶解などが用いられる。各粉末を混合してなる混合または化合物の組成比は重量比

において五酸化ニタンタル95%に対して酸化チタニウム5%であることが好ましい。このようにして得られた蒸着膜は五酸化ニタンタル膜のような吸収がなく、また酸化チタニウム膜に比べてはるかに耐熱衝撃性が良く、とくに温水試験においては非常に優れた耐久性を持つ。さらに屈折率において、例えば2.15の高い数値を示し、膜設計上からも有効である。なお五酸化ニタンタル100重量部に対して酸化チタニウム100~0.5重量部が好適混合比である酸化チタニウムの混合比が100重量部以下が材料の飛散が少ない点で好ましく、また、0.5重量部以上が薄膜の吸収が少なく、十分な透過性が得られる点で好ましい。酸化チタニウムとしては、 TiO_2 、 Ti_2O_3 および Ti_3O_5 などが用いられる。

【0008】反射防止膜の構成としては $\lambda/2-\lambda/4$ の2層膜、 $\lambda/4-\lambda/2-\lambda/4$ 、の3層膜等の大層反射防止膜が考えられるが反射防止の特性をさらに向上させるには4層以上の多層膜でも可能である。

【0009】低屈折率膜と高屈折率膜とを交互に積層してなる多層反射防止膜において、高屈折率膜がタンタルおよびチタニウムを含む金属酸化物の薄膜であることが好適である。なお低屈折率膜としては物理的特性の面から特に二酸化珪素膜を用いることが好ましい。

【0010】本発明に用いられる反射防止膜の基材となるプラスチックとしてはメチルメタクリレート単独重合体、メチルメタクリレートと1種以上の他のモノマーとをモノマー成分とする共重合体、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート単独重合体、ジエチレングリコールビスアリルカーボネートと1種以上の他のモノマーとをモノマー成分とする共重合体、イオウ含有共重合体、ハロゲン含有共重合体、ポリカーボネート、ポリス*30

$$\text{式2} \quad (\text{屈折率}) = \left(\frac{(\text{基板屈折率}) * (1 + (\text{反射率})^{1/2})}{(1 - (\text{反射率}))^{1/2}} \right)^{1/2}$$

この評価の結果、本発明の薄膜材料は第1表に示すように2.0以上の高い屈折率が吸収なく得られることがわかった。

【0015】(実施例2) ジエチレングリコールビスアリルカーボネートの重合体からなるプラスチック製眼鏡レンズに、2-エトキシエタノール300g、2-メトキシエタノール分散コロイダルシリカ470g、 α -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン185g、フローコントロール剤0.03g及び0.05N塩酸水溶液50gを加え、室温で2時間かくはんした溶液をディップコートしハードコート層としたものを被蒸着基板とし、実施例1で作成した蒸着用ペレットとと熔融二酸化珪素(オプトロン製)を1~3mmに粒度調整したものを真空槽の中に配置された電子銃蒸着用ハースにそれぞれセットし、装置内を 1×10^{-5} Torrになるまで排気した後、電子銃によってこれらを溶解し蒸発させ第2表の

*チレン、ポリ塩化ビニル、不飽和ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリウレタン等のプラスチック製光学基板などがあげられる。また、これらのプラスチック基板の上に有機珪素化合物を含んだハードコート層を設けた物も含めることができる。

【0011】さらに、反射防止膜の形成方法としては真空蒸着法の他に、イオンプレーティング法やスパッタリング法等を含めることができる。

【0012】

10 【実施例】以下本発明を実施例にもとずき具体的に説明するが、本発明はこれに限定される物ではない。

【0013】(実施例1) 五酸化ニタンタルの粉末(平均粒径 $0.7 \mu m$)と酸化チタニウム(TiO_2)の粉末(平均粒径 $0.25 \mu m$)を95:5の重量比でボールミルを用いて混合しプレス成形した後、大気中で $1000^\circ C$ で4時間焼結をおこなって蒸着用ペレットとした。これを真空槽(シンクロン製BMC850)の中に配置された電子銃(日本電子製JEBG102)の蒸着用ハースにセットし、装置内を 1×10^{-5} Torrになるまで排気した後、電子ビームによってこれらを溶解し蒸発させ、あらかじめ真空槽内にセットしたジエチレングリコールビスアリルカーボネートの重合体からなるプラスチックの平板に光学的膜厚 $n d = 125 nm$ 堆積させた。蒸着終了後それらのプラスチックの平板を取り出し、分光光度計(日立U-3400型)から求めた薄膜の透過率と反射率から吸収と屈折率を計算した。吸収の計算には式1を、屈折率の計算には式2を用いた。

式1 (吸収) $=100 - ((\text{透過率}) + (\text{反射率}))$

【0014】

【外1】

様な膜構成の多層反射防止膜を作成した。このようにして作成した多層反射防止膜についてその耐久性を評価するためにレンズの外観、薄膜の密着性、耐熱衝撃性を以下の要領で比較した。

【0016】外観

40 スライドプロジェクターを光源とする照明にレンズをかざし目視にて、割れ、ひび、しわの無いことおよび光の散乱の無いこと。

【0017】密着性

レンズ面を1mm間隔で100マスになるようにクロスカットし、その上にセロファンテープ(セキスイ製、商品名セロテープNo.252)を強く張り付けた後45度の角度で急速に引き剥し多層反射防止膜、ハードコート層および基板面の剝離の有無を調べた。

【0018】耐熱衝撃性(温水試験)

50 多層反射防止膜をつけたレンズを温水と $20^\circ C$ に保った

冷水に交互に10秒ずつ浸し、これを5回繰り返した。温水の温度は60℃から初め5℃ずつ上げて、外観にひび割れやしわなどの異常が発生するまで試験を行った。

【0019】これらの評価の結果は第3表に示すとおり、いずれの項目においても良好であり、本発明の材料が耐久性、特に耐熱衝撃性は非常に優れていることがわかった。

【0020】(実施例3) 五酸化ニタンタルの粉末(平均粒径0.7 μ m)と酸化チタニウム(TiO₂)の粉末(平均粒径0.5 μ m)を95:5の重量比でボールミルを用いて混合しプレス成形した後、電子ビームを用いて熔融反応させ五酸化ニタンタルと酸化チタニウムの化合物を生成させそれを1-3mmに粉砕した物を第1表の膜構成で実施例2と同様のプラスチック基板上に実施例2と同様の方法で多層反射防止膜を形成し実施例2と同様の方法で評価した。得られた結果は第3表に示すとおり良好であった。

【0021】(実施例4) 実施例2の基板をチオウレタン樹脂に替え実施例2と同様の方法で多層反射防止膜の*

第1表

	外 観	吸収量(%)	屈折率
実施例1	透明・付着物なし	0.4	2.10
比較例1	透明・付着物多い	0.5	2.10
比較例2	茶色・付着物なし	3.0	--

【0026】

【表2】

第2表

	構 成 材 料	膜厚(nm)
媒 質	(空気)	
第5層	低屈折率	125
第4層	高屈折率	180
第3層	低屈折率	30
第2層	高屈折率	48
第1層	低屈折率	42
基 板	プラスチック	

*形成、評価を行ったところ第3表に示す様に良好であった。

【0022】(比較例1) 実施例1の五酸化ニタンタル粉末と酸化チタニウムの粉末を重量比で50:50の割合で混合、プレス、焼結させ実施例1と同じ装置で溶解したところ突沸が激しく、はね上がった粒子が基板についてしまい、外観上好ましくなかった。

【0023】(比較例2) 実施例1の五酸化ニタンタル粉末のみを、プレス、焼結させ実施例1と同じ装置で溶解・蒸発させたところ薄膜に吸収が発生し茶色の着色がみられ、外観上好ましくなかった。

【0024】(比較例3) 実施例2の酸化チタニウムの粉末のみをプレス成形、焼成した後、第2表の膜構成で実施例2と同様のプラスチック基板上に実施例2と同様の方法で多層反射防止膜を形成し実施例2と同様の方法で評価した。得られた結果は第3表に示すとおり耐熱衝撃性に劣るものであった。

【0025】

【表1】

【0027】

【表3】

第 3 表

	外観	密着性	耐熱衝 性 (温水試験) °C						
			60	65	70	75	80	85	90
実施例 2	良好	良好	○	○	○	○	○	○	○
実施例 3	良好	良好	○	○	○	○	○	○	○
実施例 4	良好	良好	○	○	○	○	○	○	×
実施例 5	良好	良好	○	○	○	×	-	-	-

【0028】

【発明の効果】 以上のように本発明はプラスチックレンズ上に低屈折率膜と高屈折率膜を交互に積層してなる多層反射防止膜において、前記高屈折率膜にタンタルとチ

タニウムを含む金属酸化物の薄膜を使用することによってその特性および耐久性を著しく向上させることが可能となった。